



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103007971 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201210567671. 7

(22) 申请日 2012. 12. 24

(73) 专利权人 山东大学

地址 250061 山东省济南市历下区经十路
17923 号

(72) 发明人 樊唯镭 李盼 赵兴邦 程秀凤

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219

代理人 王绪银

US 2004192966 A1, 2004. 09. 30, 全文.

CN 102513135 A, 2012. 06. 27, 全文.

张晓薇 等. 棒状 ZnWO₄ 纳米晶的合成及其光催化性能. 《无机材料学报》. 2012, 第 27 卷 (第 11 期), 第 1159-1163 页.

蒋静. 新型光催化剂的表界面调控及其光催化性能增强. 《中国优秀博士学位论文全文数据库工程科技 I 辑》. 2012, (第 8 期), 第 63 页第 5.2 节 - 第 74 页第 5.4 节.

审查员 杨子

(51) Int. Cl.

B01J 27/138(2006. 01)

A62D 3/17(2007. 01)

A62D 101/26(2007. 01)

(56) 对比文件

CN 102188984 A, 2011. 09. 21, 全文.

CN 101618332 A, 2010. 01. 06, 全文.

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

钨酸锌 / 碘氧化铋异质结可见光光催化材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于新材料领域, 涉及钨酸锌 / 碘氧化铋异质结可见光光催化材料及其制备方法。本发明由钨酸锌和碘氧化铋构成, 组分中碘氧化铋的摩尔比为 25% ~ 50%。其制备方法是: 将乙酸锌和钨酸钠分别溶解在去离子水中, 然后将钨酸钠溶液加入到乙酸锌溶液中, 得到钨酸锌纳米棒; 接着将碘化钾溶解在去离子水中, 加入硝酸铋, 然后向混合溶液中加入制得的钨酸锌纳米棒, 最终得到钨酸锌 / 碘氧化铋异质结光催化材料。本发明的方法在室温常压下即可进行, 成本低, 工艺简单, 适于大规模生产, 在工业生产方面具有重要的潜在应用。制备的钨酸锌 / 碘氧化铋异质结光催化材料能够很好地响应可见光, 表现出优异的可见光光催化性能。

1. 钨酸锌 / 碘氧化铋异质结可见光光催化材料, 由钨酸锌和碘氧化铋构成, 组分中碘氧化铋的摩尔分数为 25% ~ 50%; 其特征是制备方法包括以下步骤:

(1) 制备钨酸锌纳米棒: 将乙酸锌和钨酸钠分别溶解在去离子水中, 然后将钨酸钠溶液加入到乙酸锌溶液中并搅拌, 用氨水溶液调节溶液的 pH 值至 9.0; 搅拌均匀后将钨酸钠和乙酸锌的混合溶液转移到反应釜中, 置于 180°C 下反应 12 小时, 再自然冷却至室温, 将所得产物收集、洗涤、干燥, 得到钨酸锌纳米棒;

(2) 将碘化钾溶解在去离子水中, 加入等物质的量的硝酸铋并搅拌; 然后向上述碘化钾和硝酸铋的混合溶液中加入步骤 (1) 制得的钨酸锌纳米棒, 室温搅拌均匀, 用 80°C 水浴加热 2 小时; 将所得产物收集、洗涤、干燥, 得到钨酸锌 / 碘氧化铋异质结光催化材料。

2. 根据权利要求 1 所述的钨酸锌 / 碘氧化铋异质结可见光光催化材料, 其特征是制备方法步骤 (1) 中乙酸锌、钨酸钠的用量摩尔比为 1:1。

3. 根据权利要求 1 所述的钨酸锌 / 碘氧化铋异质结可见光光催化材料, 其特征是制备方法步骤 (2) 中钨酸锌纳米棒、碘化钾的用量摩尔比为 1:0.33 ~ 1。

钨酸锌 / 碘氧化铋异质结可见光光催化材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于新材料领域,涉及一种钨酸锌 / 碘氧化铋异质结可见光光催化材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,光催化作用在环境治理和能源开发方面得到了普遍的关注,光催化材料的研究开发正成为目前国内外研究的热点。然而,光催化剂的实际应用受到两个因素的制约:光生载流子复合几率高和光谱响应范围窄。因此,寻求具有高效催化活性的可见光光催化材料将是光催化技术进一步走向实用化的必然趋势。

[0003] 钨酸锌作为一种重要的光催化剂,在光解水和降解有机污染物方面表现出良好的光催化活性。清华大学朱永法课题组在 *Inorg. Chem.* 2007, 46, 8372-8378 上报道了以水热法合成了纳米钨酸锌光催化剂,该光催化剂在降解罗丹明 B 溶液的过程中表现出较强的紫外光光催化活性。但是由于钨酸锌具有较大的带隙能,只有在紫外光的照射下才能被激发,以及受光激发产生的光生电子空穴对复合快等缺点,限制了其在实际中的应用。为了充分利用太阳光,对钨酸锌进行改性,使其光谱吸收拓展至可见光区并提高其可见光光催化活性,对于开发钨酸锌光催化剂的实用价值具有重要意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述现有技术的不足,针对钨酸锌材料光吸收性差和载流子复合几率高的问题,提供了一种基于钨酸锌的、高效的钨酸锌 / 碘氧化铋异质结可见光光催化材料,同时提供了一种简单易行的制备该方法,该方法成本低廉,易于大规模生产,能够显著提高光生载流子的分离几率,改善材料的光催化性能。

[0005] 本发明是通过以下方式实现的:

[0006] 钨酸锌 / 碘氧化铋异质结可见光光催化材料,其特征是它由钨酸锌和碘氧化铋构成,化学式是 $ZnWO_4/BiOI$,组分中碘氧化铋的摩尔比为 25% ~ 50%。

[0007] 上述钨酸锌 / 碘氧化铋异质结可见光光催化材料的制备方法,其特征是包括以下步骤:

[0008] (1) 制备钨酸锌纳米棒:将乙酸锌和钨酸钠分别溶解在去离子水中,然后将钨酸钠溶液加入到乙酸锌溶液中并搅拌均匀,用氨水溶液调节溶液的 pH 值;搅拌均匀后将混合溶液转移到反应釜中,置于 180℃ 下反应 12 小时,自然冷却至室温后,将所得产物收集、洗涤、干燥,得到钨酸锌纳米棒;

[0009] (2) 制备钨酸锌 / 碘氧化铋异质结光催化材料:将碘化钾溶解在去离子水中,加入等物质的量的硝酸铋并继续搅拌;然后向上述混合溶液中加入步骤 (1) 制得的钨酸锌纳米棒,室温搅拌均匀,接着 80℃ 水浴加热 2 小时;将所得产物收集、洗涤、干燥,得到钨酸锌 / 碘氧化铋异质结光催化材料。

[0010] 上述钨酸锌 / 碘氧化铋异质结可见光光催化材料的制备方法,其特征是步骤 (1)

所述的乙酸锌、钨酸钠的用量摩尔比为 1:1。步骤 (2) 所述的钨酸锌纳米棒、碘化钾的用量摩尔比为 1:0.33 ~ 1。

[0011] 将两种或两种以上不同半导体材料复合形成异质结是改善材料可见光光催化活性的一种有效方法。异质结利用内建电场使得载流子传输具有定向性,能够提高光生载流子的分离几率,另外将窄带隙半导体与宽带隙半导体复合,通过窄带隙半导体的敏化作用能够拓展宽带隙半导体的响应光谱范围。碘氧化铋作为一种新型半导体光催化材料,其带隙能为 1.73-1.92eV,能够有效地吸收可见光。而且,碘氧化铋作为一种 p 型半导体,可与 n 型半导体钨酸锌复合形成钨酸锌 / 碘氧化铋异质结结构,有望得到具有高效可见光光催化活性的异质结光催化剂。

[0012] 本发明的方法在室温常压下即可进行,成本低廉,工艺简单,适于大规模生产,在工业生产方面具有重要的潜在应用。制备的钨酸锌 / 碘氧化铋异质结光催化材料能够很好地响应可见光,表现出优异的可见光光催化性能,在波长大于 420nm 的可见光照射 4 小时后,钨酸锌 / 碘氧化铋异质结光催化材料降解甲基橙的效率达到 86%。相比之下,纯的钨酸锌几乎没有表现出可见光催化能力,纯的碘氧化铋的降解效率只有 26%。

具体实施方式

[0013] 下面给出本发明的三个最佳实施例。

[0014] 实施例 1

[0015] (1) 将 0.219g 乙酸锌和 0.330g 钨酸钠分别溶解在 10ml 去离子水中,搅拌 10 分钟,然后将钨酸钠溶液逐滴加入到乙酸锌溶液中并继续搅拌,用稀释的 25wt%-28wt% 氨水溶液调节溶液的 pH 值至 9.0。搅拌 20 分钟后将混合溶液转移到 25ml 的反应釜中,置于 180℃ 下反应 12 小时,自然冷却至室温后,将所得产物收集、洗涤、干燥,得到钨酸锌纳米棒。

[0016] (2) 将 0.166g 碘化钾溶解在 20ml 去离子水中,加入 0.485g 硝酸铋并继续搅拌。然后向上述混合溶液中加入 0.314g 钨酸锌纳米棒,碘化钾和钨酸锌的摩尔比是 1:1,室温搅拌 0.5 小时,接着 80℃ 水浴加热 2 小时。将所得产物收集、洗涤、干燥,得到钨酸锌 / 碘氧化铋异质结光催化材料,所制的催化剂命名为 ZB-1。组分中碘氧化铋的摩尔比为 50%。

[0017] 在波长大于 420nm 的可见光照射 4 小时后,钨酸锌 / 碘氧化铋异质结光催化材料降解甲基橙的效率达到 75%。

[0018] 实施例 2

[0019] (1) 将 0.219g 乙酸锌和 0.330g 钨酸钠分别溶解在 10ml 去离子水中,搅拌 10 分钟,然后将钨酸钠溶液逐滴加入到乙酸锌溶液中并继续搅拌,用稀释的 25wt%-28wt% 氨水溶液调节溶液的 pH 值至 9.0。搅拌 20 分钟后将混合溶液转移到 25ml 的反应釜中,置于 180℃ 下反应 12 小时,自然冷却至室温后,将所得产物收集、洗涤、干燥,得到钨酸锌纳米棒。

[0020] (2) 将 0.083g 碘化钾溶解在 20ml 去离子水中,加入 0.243g 硝酸铋并继续搅拌。然后向上述混合溶液中加入 0.314g 钨酸锌纳米棒,碘化钾和钨酸锌的摩尔比是 1:2,室温搅拌 0.5 小时,接着 80℃ 水浴加热 2 小时。将所得产物收集、洗涤、干燥,得到钨酸锌 / 碘氧化铋异质结光催化材料,所制的催化剂命名为 ZB-2。组分中碘氧化铋的摩尔比为 33%。

[0021] 在波长大于 420nm 的可见光照射 4 小时后,钨酸锌 / 碘氧化铋异质结光催化材料降解甲基橙的效率达到 86%。

[0022] 实施例 3

[0023] (1) 将 0.219g 乙酸锌和 0.330g 钨酸钠分别溶解在 10ml 去离子水中, 搅拌 10 分钟, 然后将钨酸钠溶液逐滴加入到乙酸锌溶液中并继续搅拌, 用稀释的 25wt%-28wt% 氨水溶液调节溶液的 pH 值至 9.0。搅拌 20 分钟后将混合溶液转移到 25ml 的反应釜中, 置于 180℃ 下反应 12 小时, 自然冷却至室温后, 将所得产物收集、洗涤、干燥, 得到钨酸锌纳米棒。

[0024] (2) 将 0.055g 碘化钾溶解在 20ml 去离子水中, 加入 0.162g 硝酸铋并继续搅拌。然后向上述混合溶液中加入 0.314g 钨酸锌纳米棒, 碘化钾和钨酸锌的摩尔比是 1:3, 室温搅拌 0.5 小时, 接着 80℃ 水浴加热 2 小时。将所得产物收集、洗涤、干燥, 得到钨酸锌 / 碘氧化铋异质结光催化材料, 所制的催化剂命名为 ZB-3。组分中碘氧化铋的摩尔比为 25%。

[0025] 在波长大于 420nm 的可见光照射 4 小时后, 钨酸锌 / 碘氧化铋异质结光催化材料降解甲基橙的效率达到 50%。